



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAÎTE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

BEST AVAILABLE COPY

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

DERIVES INSOLUBLES DE S-TRIAZINE ET LEUR UTILISATION COMME FILTERS UV

- 5 La présente invention concerne de nouveaux dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles, leur procédé de préparation et leurs utilisations sous forme particulaire en tant que filtres UV, notamment dans le domaine cosmétique.
- 10 La présente invention concerne également l'utilisation de ces nouveaux composés pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, ou pour la protection de toute autre matière sensible aux UV (verres minéraux ou organiques, plastiques ou autre).
- 15 On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel. Pour ces raisons ainsi 20 que pour des raisons esthétiques, il existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler ainsi la couleur de la peau ; il convient donc de filtrer ce rayonnement UV-B.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 25 320 nm et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le 30 déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Ainsi, pour des raisons esthétiques et cosmétiques telles

que la conservation de l'élasticité naturelle de la peau par exemple, de plus en plus de gens désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

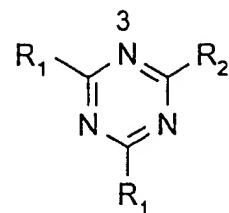
- 5 Un grand nombre de composés ont déjà été proposés comme filtres solaires, sous la forme essentiellement de filtres organiques solubles ou de composés inorganiques insolubles. Ces filtres doivent pouvoir absorber ou bloquer les rayons nocifs du soleil tout en restant inoffensifs pour l'utilisateur.
- 10 A cet égard, et afin de limiter les éventuels risques d'allergie sur la peau engendrés par les filtres organiques du fait de leur solubilité, on utilise de plus en plus, pour filtrer les rayons UV, des pigments minéraux tels que l'oxyde de zinc ou encore l'oxyde de titane. Cependant, ces pigments minéraux présentent l'inconvénient d'être sensibles au rayonnement solaire (phénomène connu sous le nom de photobleuissement). Par ailleurs, à quantités équivalentes, ces pigments minéraux sont moins efficaces dans la protection UV que les filtres organiques susmentionnés.
- 15

Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la Demandante a maintenant découvert de nouveaux filtres UV, insolubles, non minéraux, capables d'absorber à la fois dans l'UV-A et l'UV-B, et qui présentent l'avantage de cumuler à la fois des propriétés de diffusion, puisque ce sont des pigments organiques solides, et d'absorption.

25

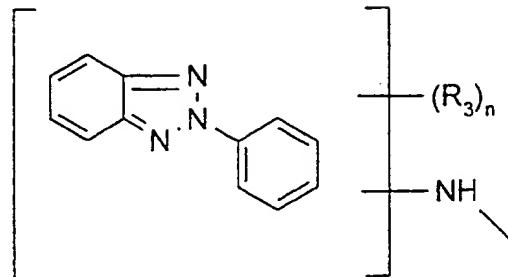
Cette découverte est à la base de l'invention.

Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouveaux composés répondant à la formule suivante (I) :



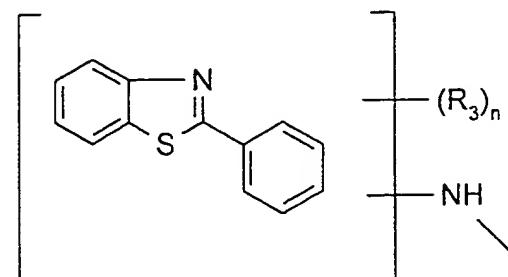
(I)

dans laquelle les symboles R₁, identiques ou différents, sont les radicaux de formules (II) ou (III) suivantes :



(II)

5

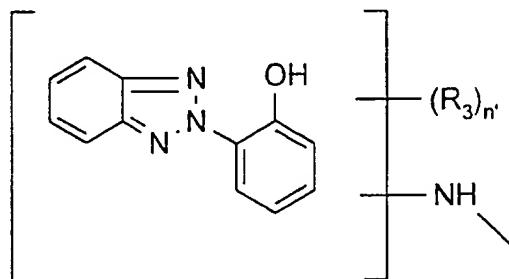


(III)

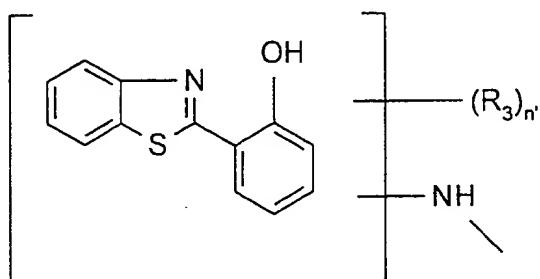
- R₂ est un halogène, N(R₄)₂, OR₅ ou un groupement R₁,
- R₃, identiques ou différents, sont des radicaux alkyle en C₁-C₈ linéaires ou ramifiés, des radicaux alkoxy en C₁-C₃ étant entendu que, dans ce dernier cas,
- 10 deux R₃ adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone, OH, NHCOCH₃ ou NH₂,
- R₄, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié, deux R₄ pouvant former ensemble un cycle de 4 ou 5 atomes de carbone,

- n est 0, 1, 2, 3 ou 4,
- R₅ est un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆.

Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, les radicaux R₁,
 5 identiques ou différents, désignent les radicaux de formules (II') ou (III')
 suivantes :



(II')



(III')

- 10 dans lesquelles les radicaux R₃ ont la même signification qu'aux formules (II) et
 (III) et n' est 0, 1, 2 ou 3.

Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, les deux radicaux R₁ et le
 radical R₂ sont identiques. De préférence encore, les deux radicaux R₁ et le
 15 radical R₂ sont identiques et désignent un radical de formule (II').

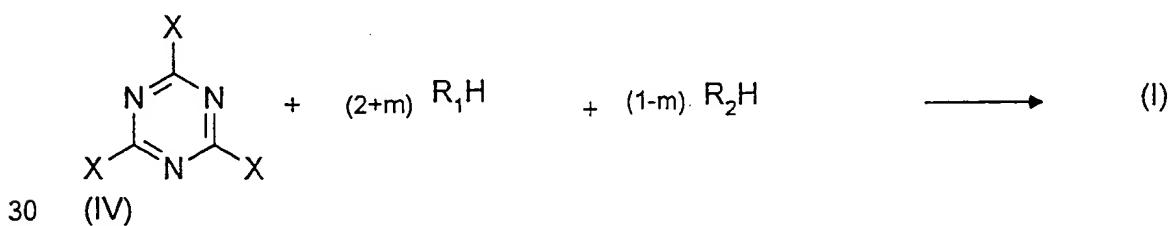
Ces nouveaux composés s-triaziniques insolubles peuvent être utilisés comme filtres solaires pour la peau humaine et les cheveux ainsi que comme agents protecteurs de la lumière dans l'industrie des plastiques.

- 5 Les dérivés de l'invention sont des composés insolubles et capables d'absorber simultanément dans l'UV-A et dans l'UV-B. Les radicaux de formules (II) et (III) sont des motifs filtrants qui absorbent généralement le rayonnement UV-A ; les nouveaux composés insolubles conformes à la présente invention, substitués par ces radicaux, présentent l'avantage inattendu et surprenant d'absorber à la
10 fois dans l'UV-A et dans l'UV-B.

- Par ailleurs, outre leurs propriétés filtrantes et dispersantes, ces nouveaux dérivés présentent une bonne stabilité chimique et photochimique. Du fait de leur insolubilité, ils présentent peu de risques de pénétration dans l'épiderme.
15 Ces composés sont donc tout indiqués pour la préparation de compositions destinées à la protection solaire de la peau et des cheveux.

- Par composés insolubles ou substantiellement insolubles, on entend, au sens de la présente invention, des composés dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 0,1 % en poids, dont la solubilité dans l'huile de vaseline est inférieure à 1% en poids, et enfin, dont la solubilité dans un mélange d'esters de triglycérides tel que le « Miglyol 812 » commercialisé par la société Dynamit Nobel est inférieure à 2%, également en poids.
20

- 25 La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I) définis ci-dessous consistant à faire réagir un composé de formule (IV) ci-dessous avec les dérivés de formules R_1H et R_2H selon le schéma réactionnel ci-dessous :



où :

- R₁ et R₂ répondent aux définitions données pour la formule (I) ci-dessus,
- X représente un halogène, en particulier le chlore ou le brome,
- 5 - m est 0 ou 1.

Les composés R₁H peuvent être préparés selon des méthodes connues telles que décrites dans les brevets DE 2,128,005, EP 221,630, FR 1,324,897 ou dans l'article de T.Konstantinova et al, Polymer Degradation and Stability, 43,
10 187 (1994).

Ainsi, comme dérivés aminés de benzotriazole, on peut citer :

- le 2-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-5-methoxybenzotriazole décrit dans le
15 document EP 221,630,
- le 2-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzotriazole, le 2-(2-hydroxyphenyl)-5-aminobenzotriazole et le 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-5-aminobenzotriazole décrits dans les documents US 3,159,646 et GB 1,346,764,
20
- le 2-(2-hydroxy-5-aminophenyl)benzotriazole décrit dans le document J.Belusa et al, Chem.Zvesti,
- le 2-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-5-chlorobenzotriazole et le 2-(2-hydroxy-4-aminophenyl)-5-chlorobenzotriazole décrits dans le document H.S.Freeman et al, Dyes and Pigments, 20, 171 (1992),
25
- le 2-(2-hydroxy-3-amino-5-methylphenyl)benzotriazole, le 2-(2-hydroxy-3-amino-5-tert-butylphenyl)benzotriazole et le 2-(2-hydroxy-3-amino-5-tert-octylphenyl)-benzotriazole qui peuvent être préparés selon des méthodes décrites dans les documents DE 2,128,005 et GB 1,346,764.
30

Comme dérivé aminé de benzothiazole, on peut citer par exemple le 2-(para-amino phényl)-6-methylbenzothiazole décrit dans le document US 2,334,348.

Les réactions ci-dessus peuvent être effectuées éventuellement en présence
5 d'un solvant (toluène, xylène ou acétone/eau).

Parmi les composés conformes à l'invention, on peut citer plus particulièrement :

- 10 - la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine,
- 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine.

Ces nouveaux dérivés de s-triazine insolubles ou substantiellement insolubles peuvent être amenés sous une forme particulière convenable par tout moyen
15 ad-hoc tel que notamment broyage à sec ou en milieu solvant, tamisage, atomisation, micronisation, pulvérisation. Ils peuvent ensuite être utilisés comme pigments pour la protection solaire de la peau humaine et des cheveux. Ils peuvent également être utilisés comme agents protecteurs de la lumière dans l'industrie des plastiques, du verre (emballage, verres optiques,
20 notamment pour lunetterie) et autres.

La présente invention a également pour objet une composition destinée à protéger une matière sensible au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire, comprenant une quantité efficace d'au moins un composé
25 de formule (I).

Plus particulièrement, lorsque la matière sensible à protéger est la peau et/ou les cheveux, cette composition se présente sous la forme d'une composition cosmétique comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable, une
30 quantité efficace d'au moins un composé de formule (I).

De préférence, les composés selon l'invention sont utilisés, dans les compositions cosmétiques conformes à l'invention, sous forme particulière, la taille moyenne des particules étant inférieure à 20 µm.

- 5 Le ou les composés de formule (I) peuvent être présents dans la composition cosmétique selon l'invention dans des proportions comprises entre 0,1 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 15%.
- 10 La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux ou comme composition antisolaire.

Les compositions selon l'invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs), hydrophiles ou lipophiles, autres que ceux de la présente invention. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de triazine autres que les composés conformes à la présente invention, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de β,β -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères filtres et silicones filtres décrits dans la demande WO-93/04665. D'autres exemples de filtres organiques sont donnés dans la demande de brevet EP-A 0 487 404.

25

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

30 Les compositions selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm)

d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques 5 sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demande de brevets EP-A- 0 518 772 et EP-A- 0 518 773.

- Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants 10 cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les silicones , les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, 15 les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.
- 20 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les 25 isoparaffines, les poly- α -oléfines, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

- 30 Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non

10

telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthyl cellulose ou encore l'hydroxyéthylcellulose.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés
5 complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement au composé conforme à l'invention ne soient pas, ou实质iellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

10 Lorsque la composition selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle
15 qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque la composition selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel,
20 d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique, de laque pour cheveux et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de
25 permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.
30 Lorsque la matière sensible à protéger est un verre organique et/ou minéral ou une matière plastique, les compositions selon l'invention peuvent se présenter

sous la forme d'un vernis que l'on applique sur ladite matière sensible afin de la protéger du rayonnement ultraviolet.

La présente invention a encore pour objet l'utilisation d'au moins un composé 5 de formule (I) dans des, ou pour la fabrication de, compositions destinées à protéger des matières sensibles au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire.

En particulier, elle a pour objet l'utilisation d'au moins un composé de formule 10 (I) dans des, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un 15 composé de formule (I) dans des, ou pour la fabrication de, vernis destinés à protéger des verres organiques et/ou minéraux ou des matières plastiques du rayonnement ultraviolet, en particulier du rayonnement solaire.

Les composés de l'invention peuvent également être incorporés directement 20 dans des matières plastiques, ou dans d'autres matières sensibles au rayonnement ultraviolet, en vue de protéger ces dernières contre ledit rayonnement.

La présente invention a ainsi également pour objet un procédé de protection 25 d'une matière sensible au rayonnement ultraviolet et/ou solaire contre ledit rayonnement, consistant à appliquer sur, ou à incorporer dans, ladite matière sensible une quantité efficace d'un composé de formule (I) ou d'une composition contenant au moins un composé de formule (I).

30 En particulier, le procédé selon l'invention peut consister à appliquer sur la peau et/ou les cheveux une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention consiste à incorporer dans une matière plastique une quantité efficace d'un composé de formule (I) ou d'une composition contenant au moins un composé de formule (I) afin de protéger ladite matière plastique contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire.

Ainsi, un objet de l'invention est une composition de matière plastique protégée par un tel procédé.

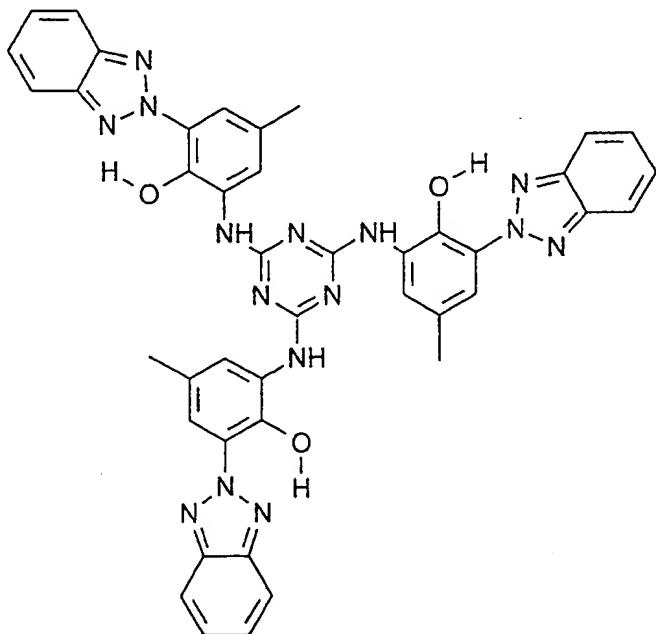
10 Dans une autre forme de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention consiste à appliquer une quantité efficace dudit composé ou de ladite composition à la surface d'un verre minéral ou organique.

Ainsi, finalement, un dernier objet de l'invention est une composition verrière protégée par ce procédé.

15 Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1 :

Préparation de la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl)phenylamino]-s-triazine :



- 5 On chauffe au reflux pendant 12 heures sous azote un mélange de 2-(2-hydroxy-3-amino-5-méthylphényle)benzotriazole (1.2 g, $5 \cdot 10^{-3}$ mole) et le chlorure de cyanurylique (0.276 g, $1.5 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 50 ml de xylène. Un précipité s'est formé que l'on filtre, rince au xylène et sèche sous vide. On obtient ainsi le dérivé (1 g, Rendement = 83%) présentant les caractéristiques suivantes :
- 10 - poudre jaune pâle
 - Pf > 270 °C.

Analyse élémentaire pour C₄₂H₃₃N₁₅O₃ :

15	théorie :	C : 63.39	H : 4.18	N : 26.40
	trouvé :	C : 64.09	H : 4.25	N : 26.12

20 Cette 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl)phenylamino]-s-triazine a été tamisée à 50 µm sur un tamis de monture Inox-toile Inox. Puis elle a été dispersée dans de la vaseline blanche vendue sous la dénomination commerciale « Codex 236 » par la société Sarega à la température de fusion

14

de la vaseline et à raison de 5 g de 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine tamisée pour 100 g de vaseline. Ce mélange a ensuite été traité aux ultra-sons pour assurer une dispersion homogène. Un film d'une épaisseur de 10 µm a été analysé.

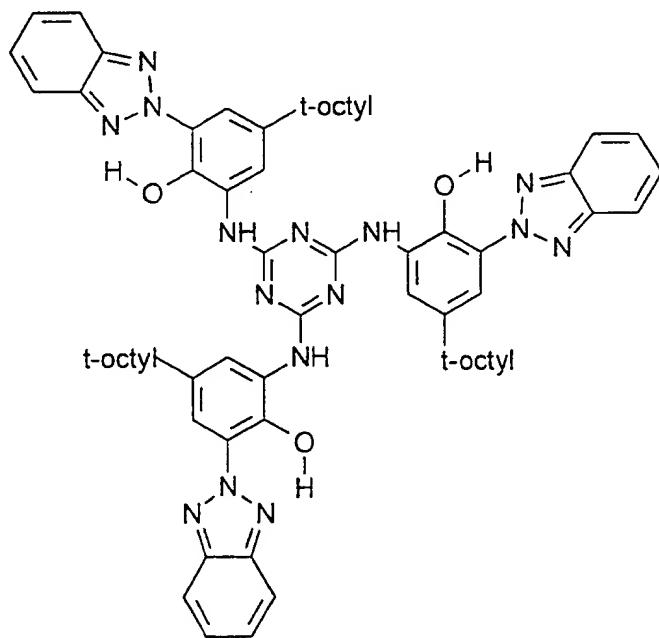
5

Le spectre d'absorption UV solide a été obtenu à partir d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 2101 PC et est représenté sur la figure 1.

On voit clairement sur cette figure que la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine absorbe dans l'ensemble du rayonnement UV (280-400 nm).

EXEMPLE 2 :

Préparation de la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine :



Dans un ballon tout équipé, on introduit le 2-(2-hydroxy-3-amino-5-ter-octylphenyl)benzotriazole (3,38 g, 0,01 mole) dans 50 ml de xylène. A température ambiante, sous courant d'azote, on introduit par portions le chlorure de cyanuryle (0,553 g, 3×10^{-3} mole) en 30 minutes, on chauffe le tout à 20 60 °C. On laisse le mélange à cette température pendant 1 heure puis on porte

15

au reflux pendant 3 heures 30 minutes. Le mélange limpide est refroidi vers 60 °C ; on y ajoute 60 ml d'éthanol et le précipité obtenu est filtré, lavé à l'éthanol puis à l'eau. On obtient ainsi le dérivé (3,3 g, rendement 100%) ayant les caractéristiques suivantes :

- 5 - poudre jaune pâle
 - $P_f > 270^\circ\text{C}$
 - UV (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}=326 \text{ nm}$, $\varepsilon_{\text{max}}=68\,600$
 - UV : (sous forme solide) : voir figure 2 (spectre d'absorption)

10 Analyse élémentaire pour $C_{63}H_{75}N_{15}O_3$:

théorie : C : 69,40 H : 6,93 N : 19,27

trouvé : C : 69,39 H : 6,96 N : 18,95

On a mesuré le spectre d'absorption UV solide de cette 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine selon le même protocole que dans l'exemple 1. Ce spectre est représenté sur la figure 2. On voit également clairement sur cette figure 2 que la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine absorbe dans l'ensemble du rayonnement UV (280-400 nm).

20

EXEMPLE 3 :

On donne ci-après un exemple concret d'une composition cosmétique se présentant sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (les quantités sont exprimées en % de poids par rapport au poids total de la composition) :

- mélange d'alcool cétylstéarylque et d'alcool cétylstéarylque oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination commerciale « SINNOVAX AO » par HENKEL 7 %
 - mélange de mono et distéarate de glycérol non autoémulsionnable 2 %
 - alcool cétylique 1.5 %

16

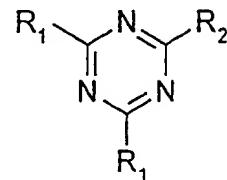
	- huile de silicone	1.5 %
	- adipate de diisopropyle	15 %
	- dérivé de l'exemple 1	5 %
	- glycérine	20 %
5	- parfum, conservateurs	qs
	- eau	qsp
		100 %

Cette composition a été réalisée de la manière suivante : après réalisation de l'émulsion, on a dispersé le filtre vers 40°C. On a ensuite homogénéisé la
10 crème obtenue à la tricylindre.

Cette composition absorbe dans l'ensemble du rayonnement UV.

17
REVENDICATIONS

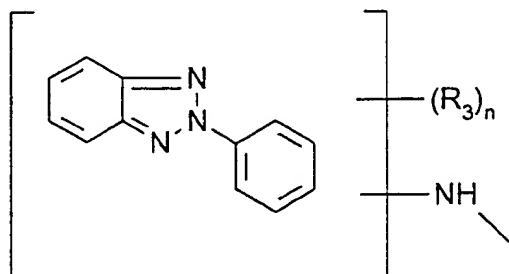
1. Composé de formule (I) suivante :



5

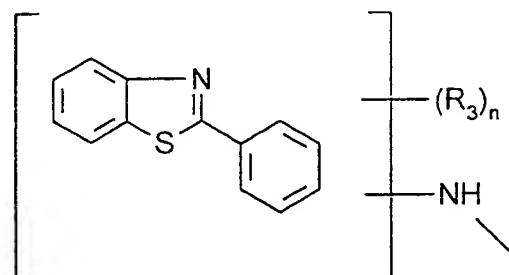
(I)

dans laquelle les symboles R_1 , identiques ou différents, sont les radicaux de formules (II) ou (III) suivantes :



(II)

10



(III)

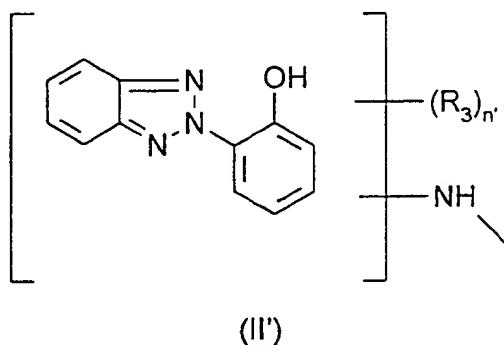
- R_2 est un halogène, $N(R_4)_2$, OR_5 ou un groupement R_1 ,
- R_3 , identiques ou différents, sont des radicaux alkyle en C_1-C_8 linéaires ou ramifiés, des radicaux alkoxy en C_1-C_3 étant entendu que, dans ce dernier cas, deux R_3 adjacents d'un même noyau aromatique peuvent former ensemble un groupement alkylidène dioxy dans lequel le groupe alkylidène contient de 1 à 2 atomes de carbone, OH , $NHCOCH_3$ ou NH_2 ,

18

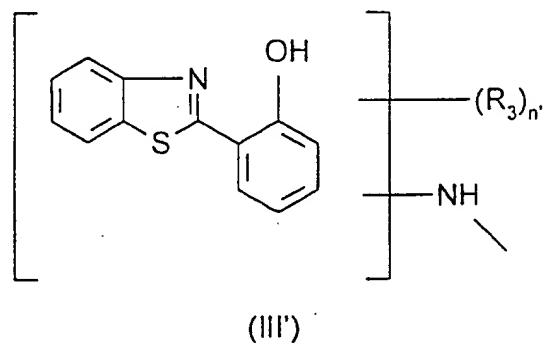
- R_4 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié, deux R_4 pouvant former ensemble un cycle de 4 ou 5 atomes de carbone,
- n est 0, 1, 2, 3 ou 4,
- 5 - R_5 est un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les radicaux R_1 , identiques ou différents, désignent les radicaux de formules (II') ou (III') suivantes :

10

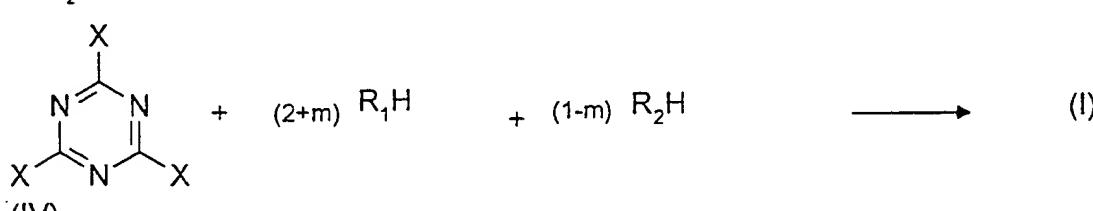


15



dans lesquelles les radicaux R_3 ont la même signification qu'aux formules (II) et (III) de la revendication 1 et n' est 0, 1, 2 ou 3.

3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les 20 radicaux R_1 et le radical R_2 sont identiques.

4. Composé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que lesdits radicaux R₁ et R₂ désignent un radical de formule (II').
5. Composé selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi les composés suivants : la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine et 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine.
10. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir un composé de formule (IV) ci-dessous avec les dérivés de formules R₁H et R₂H selon le schéma réactionnel ci-dessous :
- 

(IV)
(2+m) R₁H
(1-m) R₂H
→
(I)
15. où :
- R₁ et R₂ répondent aux définitions de l'une quelconque des revendications 1 à 5,
 - 20. - X représente un halogène, en particulier le chlore ou le brome,
 - m est 0 ou 1.
7. Composition destinée à protéger une matière sensible au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire, caractérisée par le fait qu'elle comprend une quantité efficace d'au moins un composé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que ledit composé est sous forme de particules.

20

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition cosmétique destinée à protéger la peau et/ou les cheveux.
10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait que la
5 taille moyenne desdites particules est inférieure à 20 µm.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, dudit composé.
- 10
12. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un vernis destiné à protéger un verre organique et/ou minéral ou une matière plastique.
- 15 13. Utilisation d'au moins un composé défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans des, ou pour la fabrication de, compositions destinées à protéger des matières sensibles au rayonnement ultraviolet, en particulier au rayonnement solaire.
- 20 14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que lesdites compositions sont des compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire.
- 25 15. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que lesdites compositions sont des vernis pour la protection des verres organiques et/ou minéraux ou des matières plastiques contre le rayonnement ultraviolet, en particulier contre le rayonnement solaire.
- 30 16. Procédé de protection d'une matière sensible au rayonnement ultraviolet et/ou solaire, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur, ou à incorporer dans, ladite matière sensible une quantité efficace d'un composé tel

21

que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou d'une composition définie à l'une quelconque des revendications 7 à 12.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il consiste à
5 appliquer sur la peau et/ou les cheveux une quantité efficace d'une composition
définie à l'une quelconque des revendications 9 à 11.

18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il consiste à
incorporer dans une matière plastique une quantité efficace dudit composé ou
10 de ladite composition.

19. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il consiste à
appliquer une quantité efficace dudit composé ou de ladite composition à la
surface d'un verre minéral ou organique.

15

20. Une composition de matière protégée selon le procédé de la revendication
18 ou 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/01995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D417/14 C07D403/14 A61K31/53

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 November 1993 see abstract -----	1-20
A	EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 April 1996 see example 3 -----	1-20
A	EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 December 1985 see example 7 -----	1-20

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1 Date of the actual completion of the international search 20 January 1998	Date of mailing of the international search report 30/01/1998
--	--

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Jong , B

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 97/01995

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0570838 A	24-11-93	IT 1255729 B US 5346691 A	15-11-95 13-09-94
EP 0704444 A	03-04-96	AU 3064495 A	28-03-96
EP 0165608 A	27-12-85	JP 1808289 C JP 5017226 B JP 61024577 A	10-12-93 08-03-93 03-02-86

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°
PCT/FR 97/01995

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07D417/14 C07D403/14 A61K31/53

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 570 838 A (SIGMA PROD CHIM) 24 novembre 1993 voir abrégé ---	1-20
A	EP 0 704 444 A (CIBA GEIGY AG) 3 avril 1996 voir exemple 3 ---	1-20
A	EP 0 165 608 A (CIBA GEIGY AG) 27 décembre 1985 voir exemple 7 -----	1-20

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1 Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
20 janvier 1998	30/01/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Jong, B

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0570838 A	24-11-93	IT 1255729 B US 5346691 A	15-11-95 13-09-94
EP 0704444 A	03-04-96	AU 3064495 A	28-03-96
EP 0165608 A	27-12-85	JP 1808289 C JP 5017226 B JP 61024577 A	10-12-93 08-03-93 03-02-86

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.